

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-129154

(43)Date of publication of application : 09.05.2002

(51)Int.CI.

C09K 11/00

C09K 11/80

H01S 3/16

(21)Application number : 2000-331796

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE &amp; TECHNOLOGY CORP

(22)Date of filing : 31.10.2000

(72)Inventor : KAWABE YUTAKA

YAMANAKA AKIO

HANAMURA EIICHI

HORIUCHI HIROSHI

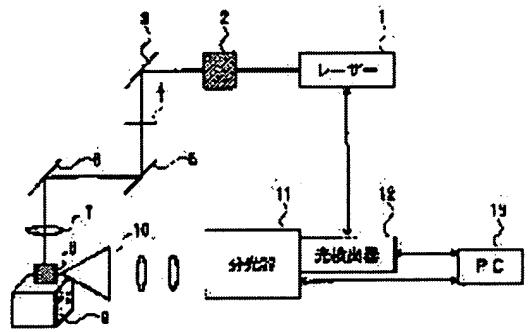
SARUKURA NOBUHIKO

OTAKE HIDEYUKI

**(54) LUMINESCENT MATERIAL AND LIGHT SOURCE APPARATUS USING THE SAME****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a luminescent material having a consistent and stronger light emission intensity in the range from near ultraviolet to infrared at a room temperature, and provide a light source apparatus using the material.

**SOLUTION:** A luminescent material with a stronger light emission intensity can stably be manufactured by replacing a part of the element at A or B location of an ABO<sub>3</sub> compound with another element A' or B'. The light emission spectrum, light emission intensity and light emission life can be controlled by the kind and/or density of A' or B'. The light source makes it possible for the material to acquire an optical gain by strongly exciting a part of the compound thus obtained with a pulse UV light source. The substitution rate of the elements is preferably ≤10%, more preferably 0.0001–2%.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 09.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-129154

(P2002-129154A)

(43)公開日 平成14年5月9日(2002.5.9)

(51)Int.Cl.  
C 09 K 11/00  
11/80  
H 01 S 3/16

識別記号  
C P M

F I  
C 09 K 11/00  
11/80  
H 01 S 3/16

テーマコード(参考)  
Z 4 H 001  
C P M 5 F 072

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-331796(P2000-331796)

(22)出願日 平成12年10月31日(2000.10.31)

(71)出願人 396020800  
科学技術振興事業団  
埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72)発明者 川辺 豊  
北海道千歳市日の出3-8-5

(72)発明者 山中 明生  
北海道札幌市西区西野4条1-1-1-  
203

(72)発明者 花村 榮一  
北海道千歳市清水町5-7-3-907

(74)代理人 100089635  
弁理士 清水 守

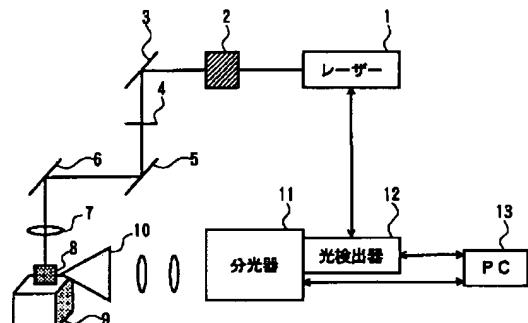
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 発光材料及びそれを用いた光源装置

(57)【要約】

【課題】 近紫外から赤外の範囲で室温で安定なより強い発光強度を有する発光材料及びそれを用いた光源装置を提供する。

【解決手段】 ABO<sub>x</sub>化合物のAまたはBの位置の元素の一部を別種の元素A'、B'で置換することにより、より強い発光強度を有する結晶が安定に作製可能であることを見出した。また、その発光スペクトルや強度、及び発光寿命がA'、B'の種類や濃度によって制御可能であることを明らかにした。また、これらの手法によって作製された化合物の一部をパルス紫外光源で強く励起することにより光学的利得を有することが示された。ここで置換する元素の率は、10%以下、より望ましくは2%~0.0001%である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素分圧が大気より低い雰囲気下で作製した $\text{ABO}_3$ 組成のペロブスカイト型化合物を主たる構成要素とする発光材料であって、AもしくはBの一部、もしくは両方の一部が、他の元素A'、B'に所定の添加量だけ置換されることを特徴とする発光材料。ただし、A、A'はIa族、IIa族または希土類を含むIIIb族元素であり、B、B'はVIbからIIBまでの遷移金属またはIIIA族元素である。

【請求項2】 請求項1記載の発光材料において、前記AがIIIB族元素であり、前記BがIIIA族元素であることを特徴とする発光材料。

【請求項3】 請求項2記載の発光材料において、前記A'がIIa族であることを特徴とする発光材料。

【請求項4】 請求項3記載の発光材料において、前記Bがアルミニウムであることを特徴とする発光材料。

【請求項5】 請求項3記載の発光材料において、前記Aがイットリウム、またはランタン及びそれらの混合物であることを特徴とする発光材料。

【請求項6】 請求項1、2、3、4又は5記載の発光材料であって、前記所定の添加量は10%以下であることを特徴とする発光材料。

【請求項7】 請求項1、2、3、4、5又は6記載の発光材料を用いた光源装置。

【請求項8】 請求項7記載の発光材料を用いた光源装置であって、駆動源として放電装置、または電流注入装置、または紫外光励起源を具備する光源装置。

【請求項9】 請求項1記載の発光材料を用いた光源装置であって、材料の有する光学利得による增幅効果を利用した光源装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、発光材料及びそれを用いた光源装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 これまで発光材料として用いられたペロブスカイト構造を有する酸化物は、全て発光中心として外来の希土類元素などを用いていたため、その発光波長や材料の選択性に制限があった。一例としてNdをドープしたY $\text{Al}_5\text{O}_8$ は、レーザー材料として知られているが、その発光波長はNdイオンで決まる狭い波長領域に限定される。また、電子遷移が禁制であるため振動子強度が小さく、レーザー材料としてコンパクトな装置を実現することが困難であった。

【0003】一方、ペロブスカイト以外の結晶性発光材料としては、各種の蛍光体やレーザー結晶が知られているが、いずれも同様の欠点を有している。

【0004】母結晶自体を発光させる試みとしては発明者らによって還元雰囲気下で作製したLa $\text{Al}_5\text{O}_8$ を用いた発光材料が得られている。この材料は広い発光スペ

クトルを有し、発光材料として有用な特徴を備えているが、発光強度が十分でなく、かつ安定な結晶成長が困難であるなどの問題点があった〔Y. Kawabe, A. Yamanaka, E. Hanamura, T. Kimura, Y. Takiguchi, H. Kan, and Y. Tokura "Photoluminescence of perovskite lanthanum aluminate single crystals" J. Appl. Phys. 87, 7594 (2000)〕。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記したように、固体レーザーに代表される固体光源は、使用する光学活性材料によりピーク波長、パワー、CWかパルスかの動作モード、効率などが決まってしまうため、幅広い光学活性材料が求められている。酸化物は耐環境性に優れ、Nd:Y $\text{Al}_5\text{O}_8$ などの多くの光学活性材料が見出されている。超伝導材料として注目のペロブスカイト型酸化物も発光材料として開発が試みられているが、Ti:La $\text{Al}_5\text{O}_8$ のように発光中心となる元素(Ti)を添加したものであり、母体からの発光は川辺らの報告(上記技術文献)があるが、発光強度が弱く、光学活性材料として十分に使えるものではなかった。

【0006】本発明は、上記状況に鑑みて、近紫外から赤外の範囲で室温で安定なより強い発光強度を有する発光材料及びそれを用いた光源装置を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記目的を達成するために、

〔1〕酸素分圧が大気より低い雰囲気下で作製した $\text{ABO}_3$ 組成のペロブスカイト型化合物を主たる構成要素とする発光材料であって、AもしくはBの一部、もしくは両方の一部が、他の元素A'、B'に所定の添加量だけ置換されることを特徴とする発光材料。ただし、A、A'はIa族、IIa族または希土類を含むIIIb族元素であり、B、B'はVIbからIIBまでの遷移金属またはIIIA族元素である。

〔2〕上記〔1〕記載の発光材料において、前記AがIIIB族元素であり、前記BがIIIA族元素であることを特徴とする。

〔3〕上記〔2〕記載の発光材料において、前記A'がIIa族であることを特徴とする。

〔4〕上記〔3〕記載の発光材料において、前記Bがアルミニウムであることを特徴とする。

〔5〕上記〔3〕記載の発光材料において、前記Aがイットリウム、またはランタン及びそれらの混合物であることを特徴とする。

〔6〕上記〔1〕、〔2〕、〔3〕、〔4〕又は〔5〕記載の発光材料であって、前記所定の

添加量は10%以下であることを特徴とする。

【0013】(7)上記〔1〕、〔2〕、〔3〕、〔4〕、〔5〕又は〔6〕記載の発光材料を用いた光源装置。

【0014】(8)上記〔7〕記載の発光材料を用いた光源装置であって、駆動源として放電装置、または電流注入装置、または紫外光励起源を具備する。

【0015】(9)上記〔1〕記載の発光材料を用いた光源装置であって、材料の有する光学利得による增幅効果を利用した光源装置。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0017】まず、本発明の発光材料の製造方法について説明する。

【0018】本発明の $ABO_3$ 化合物のA位置の元素としてはIII族のLa, Yなどがその代表的なものであるが、これに限定されるものではなく、その他希土類やIIa族、さらにはその混合組成であってもよい。また、B位置の化合物はA1等IIIa族元素またはIVb-IIbの遷移金属が好ましいが、同様にそれに限定されるものではない。A', B'についてもA, Bと同様の選択が可能である。

【0019】(1)第1実施例(結晶成長Ca : YA<sub>1</sub>O<sub>3</sub>)

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.162gとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11.320gとCaO 0.057gを混合し、直径6mmのゴム風船につめ、ニチデン機械(株)製SPT119-10Tにて300MPaの静水圧力を印加し原料棒を作製した。その原料棒を大気中1000°Cで4時間焼成し、ニチデン機械(株)製SC-M50XSにて水素濃度4%のアルゴン・水素混合ガス雰囲気中で成長させた。キセノン電球電流は5.8Aに設定し、成長速度は20.05mm/時間に設定した。その結果、直径3.7mm、長さ25mmの単結晶体が得られた。

【0020】(2)第2実施例(結晶成長Ca : LaAlO<sub>3</sub>)

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8.065gとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.549gとCaO 0.029gを混合し、直径6mmのゴム風船につめ、ニチデン機械(株)製SPT119-10Tにて300MPaの静水圧力を印加し原料棒を作製した。その原料棒を大気中1000°Cで256時間焼成し、ニチデン機械(株)製SC-M50XSにて水素濃度4%のアルゴン・水素混合ガス雰囲気中で成長させた。キセノン電球電流は7.5Aに設定し、成長速度は20.00mm/時間に設定した。その結果、直径3.8mm、長さ13mmの単結晶体が得られた。

【0021】(3)第3実施例(結晶成長Ba : LaAlO<sub>3</sub>)

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8.537gとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.671gとB

aO 0.086gを混合し、直径6mmのゴム風船につめ、ニチデン機械(株)製SPT119-10Tにて300MPaの静水圧力を印加し原料棒を作製した。その原料棒を大気中1000°Cで215時間焼成し、ニチデン機械(株)製SC-M50XSにて水素濃度4%のアルゴン・水素混合ガス雰囲気中で成長させた。キセノン電球電流は7.3Aに設定し、成長速度は20.06mm/時間に設定した。その結果、直径3.5mm、長さ15mmの単結晶体が得られた。

10 【0022】(4)第4実施例(Ca : LaAlO<sub>3</sub>)  
SrCO<sub>3</sub>を1250°Cで12時間熱処理することによって作製したSrO 0.036gとLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.699gとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.784gとを混合し、直径6mmのゴム風船につめ、ニチデン機械(株)製SPT119-10Tにて300MPaの静水圧力を印可し原料棒を作製した。その原料棒を大気中1000°Cで16時間焼成し、ニチデン機械(株)製SC-M50XSにて水素濃度4%のアルゴン・水素混合ガス雰囲気中で成長させた。キセノン電球電流は7.6Aに設定し、成長速度は20.01mm/時間に設定した。その結果、直径3.6mm、長さ42mmの単結晶体が得られた。

20 【0023】(5)第5実施例(Ca : GdAlO<sub>3</sub>)  
Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8.974gとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.498gとCaO 0.028gを混合し、直径6mmのゴム風船につめ、ニチデン機械(株)製SPT119-10Tにて300MPaの静水圧力を印加し原料棒を作製した。その原料棒を大気中600°Cで160時間焼成し、ニチデン機械(株)製SC-M50XSにて水素濃度4%のアルゴン・水素混合ガス雰囲気中で成長させた。キセノン電球電流は6.3Aに設定し、成長速度は20.05mm/時間に設定した。その結果、直径3.1mm、長さ37mmの単結晶体が得られた。

30 【0024】次に、上記した発光材料の測定について説明する。

【0025】(1)第1及び第2実施例で得られたCa : YA<sub>1</sub>O<sub>3</sub>, Ca : LaAlO<sub>3</sub>結晶の発光スペクトルを、355nmのレーザーで照射したところ、Ca : YA<sub>1</sub>O<sub>3</sub>については緑色、Ca : LaAlO<sub>3</sub>については赤色のそれぞれ強い発光が得られた。発光スペクトルをアクトン社製の分光器・320iとプリンストンインスツルメント社製のCCD・IMAX512を用いて、図1に示す実験装置で測定した結果を図2に示す。

【0026】図1は本発明の発光材料の実験装置(その1)の構成図、図2は実験装置で測定した結果を示す図である。

【0027】図1において、1はレーザー、2は波長変換結晶、3はダイクロイックミラー、4はフィルター、5, 6は反射ミラー、7はレンズ、8は試料、9はステージ、10は試料8からの発光、11は分光器、12は

光検出器、13はパーソナルコンピュータ(PC)である。

【0028】そこで、レーザー1より出射された1.064 μmの光を複数の波長変換結晶2に入射し、発生した355 nmの紫外光をダイクロイックミラー3及びフィルター4によって取り出し、ミラー5、6を用いることにより所定の伝搬方向に調整し、さらに、レンズ7を用いて試料8に照射する。試料8の位置はステージ9によって微調整される。

【0029】上記の紫外光を照射することによって試料8より発生した発光10はレンズによって分光器11に導かれ、装着された光検出器12によって検出される。この時、光検出器12とレーザー1が同期するようにPC13によって制御されると同時に発光強度がPC13に転送される。

【0030】図2において、横軸は波長であり、縦軸はPL強度(相対強度)を示している。上段は第2実施例の試料に基づく結果であり、下段は第1実施例の試料に基づく結果を表している。

【0031】(2) 第1実施例で得られたCa:YAlO<sub>3</sub>の緑色発光の発光寿命をプリンストンインスツルメント社製のCCD・IMAX512を用いて測定した結果は16 nsであった。結果を図3に示す。

【0032】図3は本発明の発光材料の実験装置(その2)による結果を示す図であり、横軸に時間(ns)、縦軸に発光強度を示している。

【0033】(3) Ca:YAlO<sub>3</sub>を355 nmのパルスレーザー光で励起し、図4に示す実験装置を用いて、同時に透過光強度を波長可変レーザーを用いて測定したところ480 nmから550 nmの範囲で透過光が増幅されていることが確認された。

【0034】図4は本発明の発光材料の実験装置(その2)の構成図である。

【0035】この図において、21はレーザー、22、24、25はミラー、23は波長可変レーザー、26は試料、27は光検出器、28はオシロスコープである。

【0036】そこで、355 nmの波長を有するレーザー21をミラー22を用いて試料26に照射すると同時に波長可変レーザー23からの出射光を24、25のミラーによって方向を調整し、試料26に入射し、その透過光を光検出器27及びオシロスコープ28を用いてモニターすることにより、透過の増減を観測するようにしている。

【0037】以下に2つの比較例について説明する。

【0038】(1) 第1の比較例(LaAlO<sub>3</sub>の発光スペクトル)

第2実施例と同じ方法で作製したCaを含まない結晶の発光スペクトルを266 nmのレーザーで照射したところ緑色の発光が得られた。発光強度は、第1実施例に比べて1/20であった。発光スペクトルをアクトン社製

の分光器・320iとプリンストンインスツルメント社製のCCD・IMAX512を用いて測定した結果を図5に示す。355 nmで励起した場合はさらに弱い発光しか観測されなかった。

【0039】図5は第1の比較例の測定結果を示す図であり、横軸に波長(nm)、縦軸に発光スペクトル強度(相対単位)を示している。

【0040】(2) 第2の比較例(LaAlO<sub>3</sub>の利得の測定)

LaAlO<sub>3</sub>を355 nmおよび266 nmのパルスレーザー光で励起し、上記(3)に例示したものと同じ実験装置を用いて、同時に透過光強度を白色光を測定したところ、光の増幅は観測されず、吸収の増大が観測された。

【0041】なお、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨に基づいて種々の変形が可能であり、これらを本発明の範囲から排除するものではない。

【0042】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明によれば、ABO<sub>3</sub>化合物のAまたはBの位置の元素の一部を別種の元素A'、B'で置換することにより、より強い発光強度を有する結晶が安定に作製可能であることを見出した。また、その発光スペクトルや強度、及び発光寿命がA'、B'の種類や濃度によって制御可能であることを明らかにした。また、これらの手法によって作製された化合物の一部をパルス紫外光源で強く励起することにより光学的利得を有することが示された。ここで置換する元素の率は、10%以下、より望ましくは2%～0.0001%である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の発光材料の実験装置(その1)の構成図である。

【図2】実験装置で測定した結果を示す図である。

【図3】本発明の発光材料の実験装置(その2)による結果を示す図である。

【図4】本発明の発光材料の実験装置(その2)の構成図である。

【図5】第1の比較例の測定結果を示す図である。

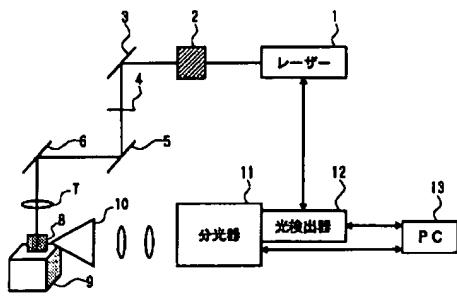
【符号の説明】

- 1. 21 レーザー
- 2 波長変換結晶
- 3 ダイクロイックミラー
- 4 フィルター
- 5, 6 反射ミラー
- 7 レンズ
- 8, 26 試料
- 9 ステージ
- 10 試料からの発光
- 11 分光器

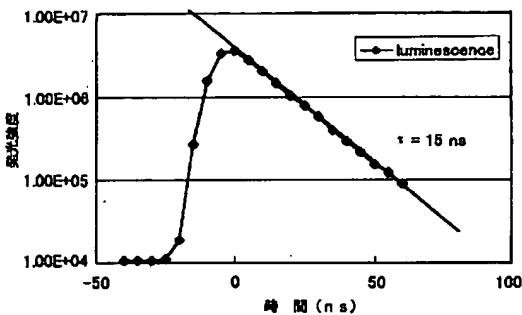
12, 27 光検出器  
13 パーソナルコンピュータ  
22, 24, 25 ミラー

\* 23 波長可変レーザー  
28 オシロスコープ  
\*

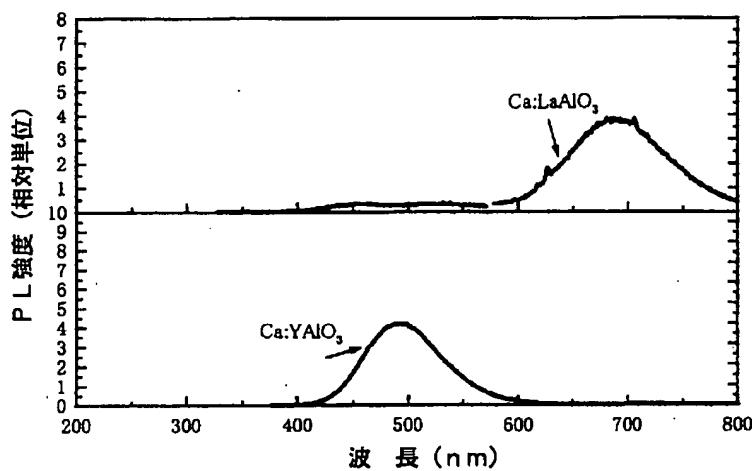
【図1】



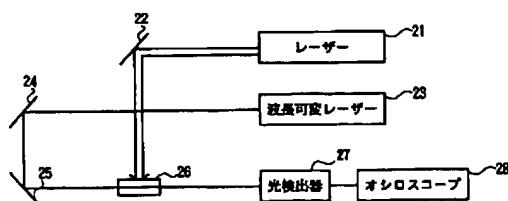
【図3】



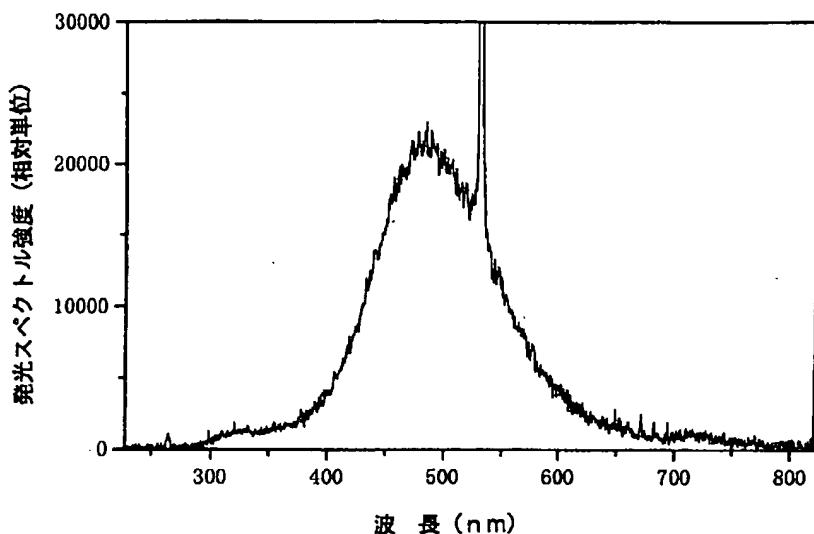
【図2】



【図4】



【図5】



---

フロントページの続き

(72)発明者 堀内 大嗣  
北海道札幌市西区発寒3条2-7-20  
(72)発明者 猿倉 信彦  
愛知県岡崎市竜美南2-3-1明大寺住宅  
6-403

(72)発明者 大竹 秀幸  
愛知県岡崎市六名本町13-9-302  
F ターム(参考) 4H001 CA04 XA08 XA13 XA39 XA57  
XA64 YA20 YA38 YA56  
5F072 AC10